

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

14.09.00

JP00/6335

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月 24日

REC'D 06 NOV 2000

WIPO

PCT

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第270404号

出願人

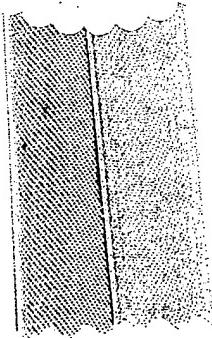
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

ZKU

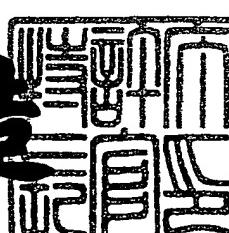
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年10月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造  


【書類名】 特許願

【整理番号】 2033811032

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

---

【氏名】 中桐 康司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

---

【氏名】 美藤 靖彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

---

【氏名】 松田 宏夢

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 右井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特平11-270404

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905716

【ブルーフの要否】 要

---

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チオール基を分子中に有する有機硫黄化合物の金属錯体と硫黄とを含有する正極、一般式  $Li_{3-x}M_xN$  (MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、およびCuからなる群より選ばれた少なくとも一種の遷移元素、0.1 ≤ x ≤ 0.8) で表され、六方晶の結晶構造を有するリチウム含有複合窒化物を含む負極、およびリチウムイオン伝導性非水電解質を具備するリチウム電池。

【請求項2】 正極が、さらに導電性高分子およびチオール基を分子中に有する有機硫黄化合物の少なくとも一方を含有する請求項1記載のリチウム電池

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質を用いたリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、移動体通信機器や携帯電子機器の開発とともに、その電源としての需要は非常に大きくなっている。リチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度を得ることができる。特に、正極にコバルト酸リチウム、負極に炭素材料を用いたいわゆるリチウムイオン電池が、現在では携帯電子機器の電源として広範囲に用いられるに至っている。しかし、携帯電子機器の小型軽量化が進むにつれて、電池の高エネルギー密度化に対する要望もますます高まってきており、さらに高いエネルギー密度を有する新規電極材料の出現が望まれている。また、一方で、機器の駆動電圧の低下も進んでおり、2~2.5Vの電圧でも利用可能であるという状況にもなってきている。

【0003】

このような背景のもとで、様々な取り組みが行われている。特に、正極、負極の活性物質の高エネルギー密度化は、電池自体の高エネルギー密度化に直接的に結

びつるために、正極、負極のそれぞれにおいて材料開発の取り組みが積極的に行われている。

正極材料としては、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) 、スピネルマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が知られており、これらは層状もしくはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持っている。さらに、ポリアニオン系金属酸化物や有機硫黄系材料などの開発が進められている。

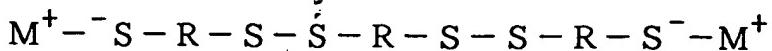
#### 【0004】

一方、負極材料としては、炭素材料のさらなる高容量化や金属リチウム、合金材料、金属酸化物、そして、窒化物材料などの開発が進められている。

ただし、リチウム金属を負極材料として用いたリチウム二次電池は、エネルギー密度は高いが、充電時に負極にデンドライトが析出し、充放電を繰り返すことによりセパレータを突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす恐れがあり、安全性に問題がある。また、析出したデンドライトは、その表面で電解液中の溶媒と反応して電子伝導性が低下し、電池の内部抵抗が高くなったり、孤立粒子が存在したりするようになり、これらが充放電効率を低下させる要因となっている。これらの理由で負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、安全性、および短いサイクルに問題がある。

#### 【0005】

正極材料では、高容量および軽量の点で、有機硫黄系材料に期待が寄せられている。高エネルギー密度が期待できる有機材料として、米国特許第4,833,048号に有機ジスルフィドが提案されている。この化合物は、最も簡単には、 $\text{M}^+ - \text{S} - \text{R} - \text{S} - \text{M}^+$ と表される（Rは脂肪族あるいは芳香族の有機基、Sは硫黄、 $\text{M}^+$ はプロトンあるいは金属カチオン）。この化合物は電解酸化により S-S 結合を介して互いに結合し、



のような形でポリマー化する。こうして生成したポリマーは電解還元により元のモノマーに戻る。カチオン ( $\text{M}^+$ ) を供給、捕捉する金属Mと有機ジスルフィド

系化合物を組み合わせた金属－硫黄二次電池が前述の米国特許に提案されている。

これらの電池は、金属リチウム負極を使用しており、電池作動電圧は3～4Vであり、エネルギー密度は150Wh/kg以上となるので、通常の二次電池に匹敵あるいはそれ以上のエネルギー密度が期待できる。また、さらなる高エネルギー密度化のため硫黄の高容量性を生かして、単体硫黄そのものを正極に使用するといった検討も行われ、米国特許第5,523,179号で提案されている。この電池は、金属リチウム負極を用いて作動電圧が2Vであり、100～800Wh/kgの高エネルギー密度が期待できるといわれている。

#### 【0006】

しかしながら、高容量化のために単体硫黄を正極に使用した場合には、単体硫黄の酸化還元反応は室温では遅く、大電流を取り出すことが困難である。また、金属リチウムを負極とした電池を構成した際、約2Vの低い電池電圧しか得られない。このような電池を室温下で動作させると、酸化還元反応が遅く電極反応抵抗が高いので、2V以下の低い動作電圧しか得られないという欠点がある。さらに、充放電サイクル特性が悪いという問題もあった。

近年、単体硫黄と有機硫黄化合物を混合して用いることにより、高容量と高電圧の可能性が高まっている (T. Sotomura and N. Oyama, Proc. 194th ECS meeting(1998, Boston))。この系では、有機硫黄化合物の高電圧性と単体硫黄の高容量性を併せ持つもので、それぞれ単相の場合の欠点を補いながら、高性能性を得ることができる。

この場合の電池系としては、硫黄系複合電極／金属リチウムの組み合わせで考えられており、放電反応により、もともとリチウムを含有していない硫黄系複合電極にリチウムが挿入されていくことになる。しかし、上記したような金属リチウム負極の欠点はまだ解決されておらず、このような状態での実用化は、まだまだ問題を抱えている。

#### 【0007】

そこで、現在実績のある炭素材料と組み合わせて、硫黄系複合電極／炭素材料の組み合わせで考えると、どちらの電極もリチウムを含有していないために、ま

ずどちらかの材料にリチウムを含ませるというプロセスが必要となってくる。つまり、高容量の硫黄系材料を準備しても、作製時にリチウム含有プロセスが必要となる。また、正極容量密度が負極容量密度に対して大きすぎると、電池を構成したときに電池の中での正極材料の含有量を小さくしないと容量バランスがうまくとれない。そのため、結果的に高容量性を有効に生かすことができないという問題もあった。さらに、負極が厚くなると充電時のレート特性が悪くなるという問題もあった。

### 【0008】

一方、負極の高容量材料としては、リチウム含有複合窒化物が期待されている。従来、リチウムの窒化物としては、固体電解質である窒化リチウム ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) がよく研究されてきた。この窒化リチウムは、イオン伝導性はあるが電子伝導性がないため、活物質ではなく電解質として考えられてきた。ところが、最近、 $\text{Li}_3\text{N}$ に他の金属成分を添加して電子伝導性を付与した、いわゆるリチウム含有複合窒化物が電極活物質として働くことがわかってきた。この種の材料に関しては、古くはV.W.Sachsze, et al., Z. Anorg. Chem. (1949) p278(以後引例1) やT.Asai, et al., Mat. Res. Bull. vol.16 (1984) p1377に報告されているが、電池用活物質材料としての検討は始まったばかりである。

この種の材料の電池用活物質に関する報告としては、 $\text{Li}_3\text{N}$ にFeを添加した  $\text{Li}_3\text{FeN}_2$  (M.Nishijima, et al., J. Solid State Chem. vol.113, (1994)p205 (以後引例2))、 $\text{Li}_3\text{N}$ にMnを添加した  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  (M. Nishijima, et al., J. Electrochem. Soc. Vol. 141. (1994)p2966. (以後引例3))、 $\text{Li}_3\text{N}$ にCoを添加した  $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$  (M.Nishijima, et al., Solid State Ionics vol. 83(1996)p107 (以後引例4))、同じくT. Shoudai, et al., Solid State Ionics vol.86~88, p785(1996))などがある。また、この種の材料を電極材料とした提案は、特開平7-78609号公報、特開平7-320720号公報、特開平9-22697号公報などが知られている。

### 【0009】

リチウム含有複合窒化物は、一般式  $\text{Li}^\alpha \text{M}^\beta \text{N}$  (Mはリチウム以外の金属成分、 $\alpha$ は充放電に伴って変化するLiの量で変数であり、 $\beta$ はMの置換量で定数

である。)で表すことができる。例えば、ニトリドコバルト酸リチウムは、窒化リチウム粉末と金属コバルト粉末を所定量混合し、窒素雰囲気下700℃で加熱して得られる化合物であり、 $\text{Li}_3\text{N}$ のリチウムの一部がコバルトと置換した形となり、合成生成物は $\alpha = 3 - \beta$ で $\text{Li}_{3-\beta}\text{Co}_\beta\text{N}$ の形の不定比化合物となる。この場合、 $\beta$ は3以下の正の実数である。

ニトリド鉄酸リチウムなどでは、窒化リチウム粉末と金属鉄を所定量混合し、窒素気流中900℃で加熱することによって得られる $\text{Li}_3\text{FeN}_2$ で表される定比化合物となる。これら得られるリチウム含有複合窒化物中の元素の化学量論比は、リチウムと金属の混合比、結晶構造などにより変化する。上記以外のリチウム含有複合窒化物としては、 $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$ (引例1)、 $\text{Li}_3\text{BN}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{SiN}_3$ 、 $\text{LiSi}_2\text{N}$ 、 $\text{LiMgN}$ (H. Yamane et al., J. Power Sources, 20(1987)311)、 $\text{Li}_6\text{WN}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{MoN}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{CrN}_4$ (A. Gudat et al., Z. Naturforsch, B45(1990)111)、 $\text{Li}_3\text{Sr}_3\text{Ni}_4\text{N}_4$ (A. Gudat et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 597(1991)61)、 $\text{Li}_4\text{FeN}_2$ (P. Hoehn et al., Angew. Chem. Int. Ed Engl., 30(1991)61)、 $\text{Ba}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x)$ 、 $\text{Ni}_2\text{N}_2$ (A. Gudat et al., Z. Anorg. Chem., 597(1992)8)などに報告されている。

### 【0010】

上述の合成されたリチウム含有複合窒化物は、何れの場合も窒素1原子を含む一般式 $\text{Li}^\alpha\text{M}^\beta\text{N}$ 、例えば、 $\text{Li}_4\text{FeN}_2$ であれば $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{N}$ で表せる。これらのなかで、 $\alpha$ が3を超えるものはない。これは、この化合物中の窒素が3価のアニオンとして働き、それに対応するカチオンであるリチウム又はリチウム以外の金属元素の価数の和が3価を超えることがないためである。唯一、 $\alpha = 3$ はリチウム以外の金属を含まない $\text{Li}_3\text{N}$ でのみ実現するが、本発明によるリチウム含有複合窒化物では必ず $3 < \alpha$ が成立する。さらに、引例2~4に記載のリチウム含有複合窒化物のリチウム電池用負極活物質への応用研究においても、通常、合成されたリチウム含有複合窒化物からリチウムイオンを放出する方向で充放電を開始している。すなわち、この電池の作動中においては、合成された時点のリチウム含有量が最大であり、この状態からリチウムを放出し、再びリチウムを吸収することにより充放電が繰り返される。この場合、充放電におけるリチウ

ム含有複合窒化物の作動電極電位は、リチウム基準で0～1.5Vの間で生じる。引例2～4を含む従来構成では、電池の作動中のいかなる場合にも、リチウム含有複合窒化物のリチウム含有量を示す $\alpha$ は $\alpha < 3$ がその充放電動作領域であった。つまり、合成時の状態からさらにリチウムを吸蔵（充電）する方向、すなわち、リチウム含有量の $\alpha$ 値が増加する方向では、3価のアニオンである窒素とのイオン価バランスが崩れる $3 < \alpha$ の領域に入り、通常リチウムの基準電極電位より卑な領域を使うことになり、リチウムの析出反応が起こり可逆性が損なわれると考えられるからである。

#### 【0011】

そのため、このリチウム含有複合窒化物電極を負極として用いて、正極にLiCoO<sub>2</sub>を用いる場合には、両方の電極にリチウムが挿入されているので、どちらかの電極のリチウムを脱離する必要がある。つまり、高容量のリチウム含有窒化物材料を準備しても、作製時にリチウム脱離プロセスが必要となる。また、負極容量密度が正極容量密度に対して大きすぎると、電池を構成したときに電池の中での負極材料の含有量を小さくしないと容量バランスがうまくとれない。そのため、結果的に高容量性を有效地に生かすことができないという問題があった。さらに、正極の厚さが大きくなると放電時のレート特性が悪くなるという問題もあった。

一方、高容量性とは別に、安全性の面で、高電圧電池は、過充電時に電圧が高くなりすぎて、電解液の分解によるガス発生が起こり、電池の内圧が高くなってしまい、破裂や液漏れが起こるという危険性があった。さらに、そのために寿命が短くなるという問題もあった。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述したような電極のリチウム挿入・脱離の前処理や正・負極の容量バランスの整合性のための高容量性が生かせないという問題点を解決し、さらに、高電圧であるがゆえの危険性を解決し、低電圧で高エネルギー密度のリチウム電池を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム電池は、正極活物質としてチオール基を分子中に有する有機硫黄化合物の金属錯体と硫黄とを含有する複合電極組成物を、また負極活物質として一般式  $L_i_{3-x}M_xN$  (式中MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、およびCuからなる群より選ばれた少なくとも1種の遷移元素を表し、xは0.1 ≤ x ≤ 0.8の範囲で示される実数を表す) で表され、六方晶の結晶構造を有するリチウム含有複合窒化物を用いるものである。

【0014】

正極の複合電極組成物は、さらに導電性高分子およびチオール基を分子中に有する有機硫黄化合物の少なくとも一方を含有することが好ましい。

前記導電性高分子は、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリチオフエンおよびポリアセチレンからなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

金属錯体を構成する金属は、Cu、Ag、Au、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、Cr、MnおよびFeからなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明によるリチウム電池は、単体硫黄を含有する硫黄系複合電極組成物を正極活物質とし、リチウム含有複合窒化物を負極活物質とし、非水電解質を具備するものである。非水電解質は、液体でも良いし、ポリマー電解質およびゲル電解質を用いても良い。

まず、本発明のリチウム電池における正極について述べる。

正極の硫黄系複合電極は、硫黄とチオール基を分子中に有する有機硫黄化合物の金属錯体とを含有する複合電極組成物からなる。この正極は、単体硫黄および有機硫黄化合物の金属錯体（以下M-S-Sで表す）を含むことから、有機硫黄化合物（以下S-Sで表す）とポリアニリン（以下PAnで表す）のみからなる複合電極に較べて大きな容量が得られる。単体硫黄は、重量当たり1675Ah/kgの大きな理論容量を有しているが、室温下では酸化還元反応の可逆性に乏しく

、利用率も20%以下と低い。しかし、M-SS、さらにSSおよびPAnと複合化して用いると、80%以上の高い利用率で、しかも高い可逆性が得られる。また、単体硫黄だけでは、金属リチウムに対する電位は2Vであるが、M-SS、さらにSSおよびPAnと組み合わせることにより、3V以上の高い電位となる。さらに、M-SSおよびSSの(ポリ)チオレートアニオン、単体硫黄の(ポリ)チオレートアニオンがPAnにドーピングし、導電体を形成する。このため、本発明の複合電極内にあっては、電子の伝達経路が分子レベルで形成され、酸化還元反応をスムーズに進行することが可能である。

#### 【0016】

複合電極の構成成分の一つであるM-SSは、自らが活物質として作用するのみならず、SSおよびSSとPAnの複合体が電解質に溶解し正極から散逸するのを防止する作用がある。このため、優れた充放電サイクル寿命を得ることができる。さらに、本発明の複合電極は、SSとPAnのみの複合電極に較べ、より平坦な電圧を与える。

M-SSのMとしては、Cu、Ag、Au、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、Cr、Mn、Feなどのイオン価数変化の起こる金属を用いることが望ましい。この金属イオンの価数変化が起こることにより、モノマー化、ポリマー化の酸化還元のみならず、金属イオンの価数変化も酸化還元反応に含まれ、充放電容量の増加に寄与する。特に、好適にはCuが用いられる。M-SSのSSとしては、一般式 $(R(S)_y)_n$ で表される化合物を用いることができる。Rは脂肪族基または芳香族基、Sは硫黄、yは1以上の整数、nは2以上の整数である。  
 $H_2SCH_2CH_2SH$ で表されるジチオグリコール、 $C_2N_2S(SH)_2$ で表される2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、 $C_3H_3N_3S_3$ で表されるs-トリアジン-2,4,6-トリチオール、 $C_6H_6N_4S_3$ で表される7-メチル-2,6,8-トリメルカプトプリン、 $C_4H_6N_4S_2$ で表される4,5-ジアミノ-2,6-ジメルカプトピリミジン等が用いられる。何れも市販品をそのまま用いることができる。また、これらのSSを、ヨウ素、フェリシアン化カリウム、過酸化水素等の酸化剤を用いて化学重合法により、または電解酸化法により重合したSSのダイマー、テトラマーを含む重合物を用いることができる。さ

らに、SSとしては、 $(CS_x)_n$  ( $x = 0, 5 \sim 2, n = 2$  以上の数) で表されるポリカーボンジスルフィドを用いることもできる。

## 【0017】

上記したMを含む金属塩とSSを用いて、M-SSを形成することができる。金属錯体を形成する塩としては、次のようなものを用いることができる。銅塩の場合は、塩化第二銅、N, N-ジエチルカルバミン酸銅 ( $((C_2H_5)_2NC(S)S)_2Cu$ ) 等の2価の銅塩、さらに塩化第二銅などをSO<sub>2</sub>で還元した1価の銅塩などを用いることができる。また、銀塩の場合は、硝酸銀、N, N-ジエチルカルバミン酸銀 ( $(C_2H_5)_2NCSSAg$ )、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag)、四フッ化硼酸銀 (AgBF<sub>4</sub>) 等の1価の銀塩などを用いることができる。その他の金属塩に関しても同様の物質を用いることができる。SSと金属塩から錯体を形成するには、後述する実施例に示したようなSS化合物のエタノール溶液、金属塩のエタノール溶液を混合する方法があるが、その他の方法を用いてもよい。各種金属錯体を混合しても良いし、2種以上の金属塩で形成される金属錯体を用いても良い。SSと銅塩と銀塩とで形成される錯体を例示すると、SSが2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールの場合は、CuAg (C<sub>2</sub>HN<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、ジチオグリコールの場合は、CuAg (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、s-トリアジン-2, 4, 6-トリチオールの場合は、Cu<sub>3</sub>Ag<sub>3</sub> (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、7-メチル-2, 6, 8-トリメルカプトプリンの場合は、CuAg (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、さらに4, 5-ジアミノ-2, 6-ジメルカプトビリミジンの場合は、CuAg (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)<sub>4</sub>などが挙げられる。

単体硫黄は市販の単体硫黄粉末を用いる。純度は99.9%以上が好ましい。粉末の粒径は10 μm以下が好ましい。

## 【0018】

導電性高分子としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリチオフェン、ポリアセチレン等を用いることができ、単体もしくは混合物で用いても良いが、好適には以下に示す溶解性のポリアニリンが望ましい。ポリアニリンは、アニリンまたはその誘導体を化学重合法または電解重合法により重合して得られるものが用いられる。特に、脱ドープ状態の還元性ポリアニリンは、有機ジス

ルフィドモノマーを有効に捕捉するので好ましい。ポリアニリンの還元度（RDI）は、ポリアニリンをN-メチル-2-ピロリドンに微量溶解した溶液の電子吸収スペクトル比で示される。すなわち、640 nm付近の長波長側に現れるキノンジイミン構造に起因する吸収ピークの強度（I<sub>640</sub>）と340 nm付近の短波長側に現れるパラ置換ベンゼン構造に起因する吸収ピークの強度（I<sub>340</sub>）との比（RDI = I<sub>640</sub> / I<sub>340</sub>）で表すことができる。RDIが0.5以下のポリアニリンが好適に用いられる。ポリアニリンの脱ドープの程度は、伝導度により表される。伝導度が、10<sup>-5</sup> S/cm以下のポリアニリンが好適に用いられる。

## 【0019】

M-SSと単体硫黄の割合は、M-SSの1重量部に対し、単体硫黄0.1～1.0重量部、好ましくは、0.5から5重量部を用いる。SSおよび／またはポリアニリンの合計割合は、M-SSの1重量部に対し、0.01～1.0重量部が好ましい。SSおよびポリアニリンを混合した場合のそれぞれの割合は、SSの1重量部に対し、ポリアニリン0.01～1.0重量部が好ましい。

本発明の複合電極には、金属カチオンM<sup>+</sup>を含有する電解質を添加してもよい。このような電解質としては、有機ジスルフィドモノマーの拡散移動がしにくい固体状または半固体状の高分子電解質が好ましい。ポリエチレンオキサイドにLiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>等のリチウム塩を溶解したポリマー固体電解質、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の非水溶媒中にLiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>等のリチウム塩を溶解した電解液をポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキサイドのような高分子でゲル化した半固体状の高分子電解質が有効に用いられる。

さらに、本発明の複合電極には、製膜性を高めかつ高い膜強度を得る目的で、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジン、ポリ弗化ビニリデン等の有機高分子バインダーを添加してもよい。また、導電性をさらに高める目的で導電剤を添加してもよい。このような導電剤には、黒鉛粉末、アセチレンブラック粉末、黒鉛纖維等の炭素粉末または纖維がある。

## 【0020】

次に、本発明のリチウム電池における負極について述べる。

負極のリチウム含有複合窒化物は、一般式  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  (式中MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、およびCuからなる群より選ばれた少なくとも1種の遷移元素を表し、xは0.1 ≤ x ≤ 0.8の範囲で示される実数を表す) で表され、六方晶の結晶構造を有している複合窒化物である。

リチウム含有複合窒化物の合成法としては、まず、出発物質として窒化リチウム ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) の粉末と置換種の遷移金属の粉末を所定量混合し、高純度の窒素雰囲気中で焼成する方法が用いられる。例えば、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ におけるMがCoで、y = 0.4の場合には、LiとCoの原子比が2.6 : 0.4となるように  $\text{Li}_3\text{N}$  粉末とCo粉末を混合し、十分に混合した後にこれを坩堝に入れ、高純度(99.9%以上)の窒素雰囲気中において700°Cで8時間焼成することによって合成される。この活物質は、基本的には  $\text{Li}_3\text{N}$  をベースとして Liの一部をCoで置換するので、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  の形で合成される。なお、 $\text{Li}_3\text{N}$  とCo粉末は市販の試薬を用いても良いが、特にCo粉末は粒径の細かいものほど混合状態が均一で合成後の品質は良好である。特に、平均粒径5μmのものが好まれる。焼成後、窒素雰囲気中で焼結して塊となった材料を乳鉢を用いて十分に粉碎して活物質粉末とする。

### 【0021】

出発原料としてLi-M系合金を準備して窒素雰囲気中で熱処理を行い、窒化させる方法もある。この場合にもMをCoとすれば、Li/Co比を2.6/0.4とすることにより、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  の生成物を得ることができる。そして、先ほどと同様に、焼成後に窒素雰囲気中で焼結して塊となった材料を乳鉢を用いて十分に粉碎して活物質粉末とする。

ここではCoを用いた例を示したが、Mとして他の遷移金属種を用いた場合も同様の方法で合成することが可能である。また、焼成から粉碎に至る工程は、この活物質が水との反応性が高く、かつ酸化されやすい性質のために、できる限り十分に乾燥した窒素雰囲気などの不活性雰囲気中で実施されることが望ましい。

### 【0022】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0023】

《実施例1》

まず、正極を以下のような方法で作製した。

ヨウ素0.76g(6ミリモル)を50mlのエタノールに溶解して溶液Aを調製し、塩化第二銅2水和物( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ )1.02g(6ミリモル)を25mlのエタノールに溶解して溶液Bを調製した。この溶液AとBを混合して、混合溶液Cを調製した。さらに、2,5-ジメルカブト-1,3,4-チアジアゾール(以下、DMcTで表す)1.8g(12ミリモル)を50mlのエタノールに溶解して溶液Dを調製し、これと先に調製した溶液Cとを混合すると、赤橙色の錯体が固体として生成した。この固体を含む液を遠心分離して、固体を取り出した後、この固体を熱アルコールにより数度洗浄した。最後に、固体をエチルエーテルで洗浄した後、真空乾燥して、銅イオンにDMcTが2分子配位した錯体であるCu( $C_2HN_2S_3$ )<sub>2</sub>(以下、DMcT-Cuで表す)を得た。このDMcT-Cu粉末1g、硫黄単体1g、アセチレンブラック粉末0.25gおよびアクリロニトリル/メチルアクリレートコポリマー粉末(共重合モル比=95/5、数平均分子量400,000)0.15gを粉碎混合した。一方、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート混合溶媒(容積比1:1)に1MのLiBF<sub>4</sub>及び0.5MのLiPF<sub>6</sub>を溶解して電解液を調製した。この電解液3.0gを前記の混合物に添加、混練し、その混合物を75℃においてヒートプレスローラにて圧延し、最後に厚さ30μmのチタン箔集電体上に圧着した。

【0024】

次に、負極を以下のような方法で作製した。

Li/Coのモル比を2.6/0.4としたリチウムコバルト合金を銅製の容器に入れ窒素雰囲気中、300℃で24時間保持し、窒素と反応させた。反応後、得られた黒灰色の化合物を粉碎し、リチウムコバルト複合窒化物粉末を得た。

この合成試料について、Cu K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、窒化リチウム(Li<sub>3</sub>N)と同じ六方晶に基づく回折パターンが現れており、Coが窒化リチウムに固溶した状態の单一相となっていることが確認された。

このように作製した活物質粉末100重量部に対して、導電剤としての黒鉛粉末を25重量部および結着剤としてのテトラフルオロエチレン粉末を5重量部加え、十分に混練した後、ローラーで圧延してフィルム状に加工した。

### 【0025】

#### 《実施例2》

まず、正極を以下のような方法で作製した。

ポリアニリン(日東電工(株) 製;商品名アニリード、以下PAnで表す)をアルカリ溶液中で脱ドープした後、ヒドラジンで還元して、脱ドープ還元状態のPAnを得た。この脱ドープ還元状態のPAnは、伝導度が $10^{-8}$ S/cm、RDI値が0.26であった。N-メチル-2-ピロリドン(以下NMPで表す)10gにDMcT 1.5gを溶解して溶液Eを作製した。この溶液Eに、先に作製した脱ドープ還元状態のPAn粉末1.0gを添加して、青緑色の粘ちようなDMcT-PAn-NMP溶液を得た。次に、二価の無水塩化銅(CuCl<sub>2</sub>)0.35gと单体硫黄1.0g、さらにNMP 5gを先に作製したDMcT-PAn-NMP溶液に加えて粘ちようなインクを得た。厚さ30μmのチタン箔集電体を5×8cmの大きさに切断し、このチタン箔集電体上に先に作製したインクを塗布し、真空中80℃で2時間乾燥した。

### 【0026】

一方、以下のような方法で負極を作製した。

窒化リチウムとCo粉末をLi/Coのモル比が2.6/0.4となるように混合し、窒素雰囲気中において700℃で8時間焼成した。反応後、得られた黒灰色の化合物を粉碎し、リチウムコバルト複合窒化物粉末を得た。この合成試料について、Cu K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、窒化リチウム(Li<sub>3</sub>N)と同じ六方晶に基づく回折パターンが現れており、Coが窒化リチウムに固溶した状態の单一相となっていることが確認された。

このように作製した活物質粉末100重量部に対して、導電剤としての黒鉛粉

末を25重量部および結着剤としてのテトラフルオロエチレン粉末を5重量部加え、十分に混練した後、ローラーで圧延してフィルム状に加工した。

【0027】

《比較例1》

比較例1として、黒鉛/LiCoO<sub>2</sub>電池の準備をした。

まず、正極材料として、通常に用いているLiCoO<sub>2</sub>の活物質粉末90重量部、導電剤のアセチレンブラック5重量部、および結着剤のテトラフルオロエチレン5重量部の混合物を準備した。次に、負極材料として、黒鉛の活物質粉末と結着剤とカルボキシルメチルセルロースを100:3:2の重量比で混合したものを準備した。

【0028】

《比較例2》

比較例2として、黒鉛/Li化硫黄系複合電極の電池の準備をした。

実施例1で作製したDMcT-Cu粉末をn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液(1.53モル/L)中に浸してリチウム化処理を行った。その後n-ヘキサンでよく洗浄した。このようにして、-S-H基を-S-Li基としたCu(C<sub>2</sub>LiN<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(以下、L-DMcT-Cuで表す)を得た。このL-DMcT-Cu粉末1gと、実施例2で作製したゲル電解質溶液1gおよびポリスルフィド溶液1g、さらにアセチレンブラック0.05gを混合し、混合スラリーを得た。このスラリーを多孔質カーボンシートに塗布した後、真空中70℃で加熱した。このようにして、正極を作製した。

次に、比較例1で準備したのと同様の黒鉛負極を準備した。

【0029】

《比較例3》

比較例3として、Li脱離処理したLi含有複合窒化物/LiCoO<sub>2</sub>の電池の準備をした。

まず、比較例1と同様にして作製したLiCoO<sub>2</sub>正極を準備した。

次に、脱水したアセトニトリル中に所定量のヨウ素を加えて溶液Fとした。この溶液Fに、実施例2で得られたリチウム含有複合窒化物を加え攪拌、濾過を行

った。LiIとしてLiが脱離された粉末が濾過後に得られた。

### 【0030】

以上の実施例1、2、比較例1～3で得た各正・負極、および電解質にはゲル電解質用いて、 $5 \times 8 \text{ cm}$ 角、5mm厚の電池A、B、C、DおよびEを構成した。ゲル電解質の厚みは、0.3mmとした。ゲル電解質は、LiBF<sub>4</sub>を1M溶解した容積比1：1で混合したプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶液20.7gをポリアクリロニトリル3.0gでゲル化して得たものである。正極、ゲル電解質、負極を重ねて、正・負極からリードを取り出してアルミラミネート樹脂フィルムで真空包装して電池を構成した。電池の大きさは、すべて同じ大きさに統一した。

これらの電池を、20°Cにおいて、1mAの一定電流で、繰り返し充放電させた。そして、5サイクル目の放電容量（単位：mAh）を電池容量とし、充電時の電池電圧との積を電池体積で割ったものを体積エネルギー密度とし、電池重量で割ったものを重量エネルギー密度として算出した。その結果を表1に示す。

### 【0031】

【表1】

電池	体積エネルギー密度 (Wh/l)	重量エネルギー密度 (Wh/kg)	電池電圧 (V)
A：実施例1	410	220	2.4
B：実施例2	450	260	2.4
C：比較例1	250	130	3.7
D：比較例2	290	170	3.1
E：比較例3	350	170	3.0

【0032】

以上より、本発明に従う実施例の電極を用いた電池では、比較例の電極を用いた電池に較べ、体積エネルギー密度および重量エネルギー密度ともに大きく上回ることが明らかとなった。実施例1および2においては、電池電圧は比較例に対して低くなっているが、機器の駆動電圧の低下には対応でき、高容量性の特性を有效地に生かすことができる。さらに、電池電圧が低いために過充電時の電解液分解などは起こらずに、安全性が確保されることがわかる。

また、実施例1および2は、比較例2および3のようなリチウムの挿入・脱離といったプロセスを経ることなく電極を準備して電池を構成することができるというメリットもある。

すなわち、表1と製造プロセスから明らかなように、本発明によるリチウム電池は、簡易なプロセスで、容量バランスが良く、安全性の高い、低電圧高エネルギー密度性を持つ電池を得ることができることがわかる。

【0033】

《実施例3》

次に、各電池のレート特性を測定した。

実施例1、2、比較例1、2、および3の電池それぞれA、B、C、DおよびEに対して、20℃で0.1C、0.5C、1C、2Cの各レートで充電および放電のそれそれぞれにおける容量を測定した。充電容量の結果を表2に、放電容量の結果を表3に示す。

【0034】

【表2】

電池	充電容量 ( mAh )			
	充電レート ( C )			
	0.1	0.5	1	2
A	3.4	3.4	3.3	3.2
B	3.8	3.8	3.7	3.6
C	1.4	1.4	1.3	1.3
D	1.9	1.8	1.5	0.9
E	2.3	2.2	2.1	2.0

## 【0035】

表2からわかるように、電池A、BおよびCは、高レートになっても充電容量の低下はほとんどなく、レート特性に優れていることがわかる。ただし、電池容量は、電池AおよびBが大きく、電池Cの容量は小さい。一方、電池DおよびEは、レートが高くなると容量が低下している。特に電池Dの容量低下が激しい。これは、やはり電池DおよびEは、それぞれの電極の厚さが違うためにレートに対しての特性が悪いのであると思われる。電池Dは、負極が厚く設計されているので、充電レート特性が特に悪いと考えられる。

## 【0036】

【表3】

電池	放電容量 (mA h)			
	放電レート (C)			
	0.1	0.5	1	2
A	3.4	3.4	3.3	3.2
B	3.8	3.8	3.7	3.6
C	1.4	1.4	1.3	1.3
D	1.9	1.8	1.7	1.6
E	2.3	2.0	1.7	1.4

## 【0037】

表3からわかるように、電池A、BおよびCは、高レートになっても放電容量の低下はほとんどなく、レート特性に優れていることがわかる。ただし、電池容量は、電池AおよびBが大きく、電池Cの容量は小さい。一方、電池DおよびEは、レートが高くなると容量が低下している。特に、電池Eの容量低下が激しい。これは、やはり電池DおよびEは、それぞれの電極の厚さが違うためにレートに対しての特性が悪いと思われる。電池Eは、正極が厚く設計されているので、放電レート特性が特に悪いと考えられる。

これらの結果より、本発明のリチウム電池は、高容量であり、しかもレート特性が優れていることがわかった。

## 【0038】

上記の実施例においては、金属錯体、リチウム含有金属錯体としてDMcTを出発原料とした物質を用いたが、その他の有機硫黄化合物を用いてもよい。

また、実施例2において、正極の調製にNMPを用いたが、これは市販の試薬をそのまま、またはゼオライト吸着剤により水分を20 ppm以下に低減したものを用いることができる。また、その他に、ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン等を用いることもできる。

正極の集電体として、実施例ではチタン箔を用いたが、カーボンシートや、アルミニウム、銅、ステンレス鋼等の金属箔、ポリアニリンやポリピロール等の導電性高分子膜フィルム、または導電性高分子膜フィルムを塗着または被覆した金属箔やカーボンシートを用いることもできる。

実施例の負極活物質においては、Coを用いたリチウム含有複合窒化物を準備したが、その他の遷移金属、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、およびCuなどを用いてもよい。また、Coを含んだこれらの群より選ばれた2種の遷移元素を用いてもよい。

本発明による電池は、1次電池としても、2次電池としても用いられる。

### 【0039】

#### 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、従来のリチウム電池にくらべて、安全で、高エネルギー密度を有する電池を与える。さらに、本発明の電極の組み合わせを用いると、リチウムの挿入・脱離といったプロセスを省くことができ、レート特性にも優れたりチウム電池を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容量バランスが良く、安全でレート特性の良い、高密度エネルギーのリチウム電池を提供する。

【解決手段】 チオール基を分子中に有する有機硫黄化合物の金属錯体と硫黄とを含有する複合電極組成物からなる正極、一般式 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ （MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、およびCuからなる群より選ばれた少なくとも一種の遷移元素、 $0.1 \leq x \leq 0.8$ ）で表され、六方晶の結晶構造を有するリチウム含有複合窒化物を含む負極、およびリチウムイオン伝導性非水電解質を具備するリチウム電池。

【選択図】 なし

特平11-270404

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第270404号
受付番号	59900929060
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 9月28日

---

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 9月24日

特平11-270404

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社